

D10

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3712005 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 12 005.0
㉑ Anmeldetag: 9. 4. 87
㉒ Offenlegungstag: 22. 10. 87

⑥ Int. Cl. 4:
A61K 7/13

A 61 K 7/135
D 06 P 3/08
// C08L 63/08, 79/02,
77/00, 89/00
(C08L 39/06,
33:14) D08P 1/32,
B01F 17/18,
A81K 7/08

DE 3712005 A1

Handwritten: *Handwritten*

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
10.04.88 FR 86 05149

⑦① Anmelder:
L'Oreal, Paris, FR

⑦② Vertreter:
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦③ Erfinder:
Madrang, Annie, Saint-Germain-en-Laye, FR;
Canivet, Patrick, Paris, FR

⑤④ Kosmetische Mittel zum Färben oder Entfärben von Haaren

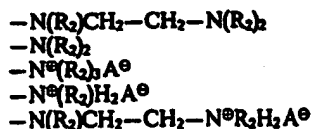
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben oder Entfärben von Haaren, das man kurz vor der Anwendung mit einem oxidierenden Mittel mischt und das enthält:

- (a) eine Seife auf Basis einer Fettsäure,
 - (b) ein kationisches oder amphoteres Siliconpolymer,
 - (c) ein kationisches grenzflächenaktives Mittel,
 - (d) ein alkalischeschmaches Mittel,
 - (e) ein kationisches Polymer, ausgewählt unter quaternären Polyammoniumpolymeren, Vinylpyrrolidon-dialkylaminoalkylacrylat- oder -methacrylatcopolymeren (die gegebenenfalls quaternisiert sind), Poly(methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), kationischen Proteinen und Polyminoamiden, die vernetzt oder alkyliert sein können.
- Sind diese Mittel zum Färben von Haaren bestimmt, enthalten sie außerdem Oxidationsfarbstoffprekursoren und gegebenenfalls Kuppler und ein Reduktionsmittel. Dieses leicht schäumende Mittel ist sehr leicht auf den gesamten Haaren zu verteilen und verbessert die kosmetischen Eigenschaften der Haare, insbesondere deren Kämmbarkeit, und verleiht ihnen einen seidigen Griff.

DE 3712005 A1

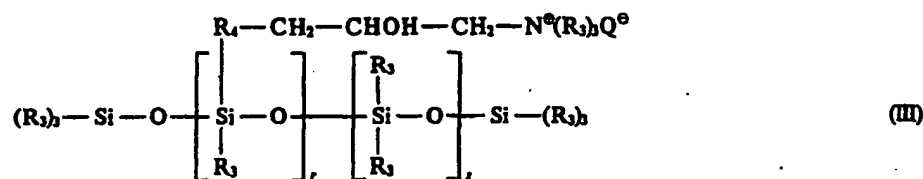
37 12 005

vorzugsweise von 50 bis 150 bedeutet, wobei n für eine Zahl von 0 bis 1999, vorzugsweise von 49 bis 149 steht, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 2000, vorzugsweise von 1 bis 10 steht;
 R_1 einen monovalenten Rest der Formel $C_qH_{2q}L$ bedeutet, in der q eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet und L ausgewählt ist unter folgenden Gruppen:



in denen R_2 ausgewählt ist unter einem Wasserstoffatom, Phenyl, Benzyl, einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest und vorzugsweise einem Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und A^- ein Halogenidion bedeutet;

(iii) Polymeren der allgemeinen Formel (III):



worin

R_3 einen monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere einen Alkyl- oder Alkenylrest, wie die Methylgruppe, bedeutet;

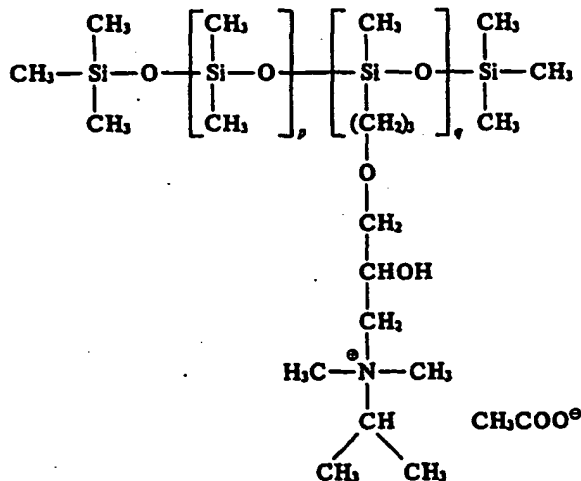
R_4 einen Kohlenwasserstoffrest, der ein Sauerstoffatom umfassen kann, vorzugsweise einen C_1-C_{18} -Alkylrest oder einen C_1-C_{18} -Alkylenoxyrest (bevorzugt C_1-C_4) bedeutet;

Q^- ein Halogenidion, vorzugsweise ein Chloridion ist;

r einen statistischen Mittelwert von 2 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 8 bedeutet;

s einen statistischen Mittelwert von 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 50 bedeutet;

(iv) Polymeren der allgemeinen Formel:



vertrieben von der Firma GOLDSCHMIDT unter der Bezeichnung "ABIL 9905";

(v) amphoteren Siliconpolymeren der allgemeinen Formel:

37 12 005

(mit einem C_{12} – C_{18} -Alkylrest) bedeuten,

iv) R_7 einen γ -gluconamidopropylrest oder einen aliphatischen von Talgfettsäuren abgeleiteten Rest oder einen C_{16} – C_{18} -Alkylrest bedeutet, und R_8 für eine Hydroxyethylgruppe steht,

X^\ominus ein Anion, wie das Halogenidion oder das Methosulfation bedeutet,

(B) R_5 eine Alkylamidoethyl- und/oder Alkenylamidoethylgruppe mit einem von Talgfettsäuren abgeleiteten Alkyl- oder Alkenylrest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom einen 2-Alkyl-(abgeleitet von Talgfettsäuren)-4,5-dihydroimidazolrest bilden,

R_8 eine Methylgruppe bedeutet, und

X^\ominus für ein Methosulfation steht,

oder

(C) R_5 , R_6 und R_7 mit dem Stickstoffatom einen sechsgliedrigen aromatischen Heterozyklus bilden und R_8 einen C_{14} – C_{18} -Alkylrest bedeutet, und

X^\ominus ein Halogenidanion bedeutet.

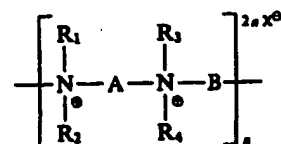
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische grenzflächenaktive Mittel ausgewählt ist unter: Dimethyldialkyl(C_{18})-ammoniumchlorid, Trimethylalkyl(C_{20} – C_{22})-Ammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Dimethyldialkyl(C_{12} – C_{14})-ammoniumchlorid, Dimethyl- γ -gluconamidopropyl-hydroxyethylammoniumchlorid, Dimethyldicetylammoniumchlorid, Dimethyl-hydroxyethyl-(talg)alkylammoniumchlorid, Dimethyl-hydroxyethyl-cetylammoniumchlorid, Dimethylstearyl-benzylammoniumchlorid, und deren Mischungen.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische grenzflächenaktive Mittel in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden ist.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalischmachende Mittel ausgewählt ist unter: Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Alkanolaminen, wie Mono-, Di-, und Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, und Triisopropanolamin.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternären Polyammoniumpolymere ausgewählt sind unter:

(A) Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (V):

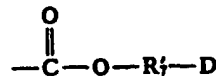


worin

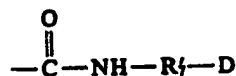
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sind, einen aliphatischen, alicyclischen oder arylaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen niedrig-hydroxyaliphatischen Rest mit 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder

R_1 und R_2 und R_3 und R_4 , zusammen oder getrennt, mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, Heterozyklen bilden, welche gegebenenfalls ein zweites, von Stickstoff verschiedenes Heteroatom enthalten, oder

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine lineare oder verzweigte C_2 – C_8 -Alkylgruppe bedeuten, die durch eine Nitril-, Ester-, Acyl- oder Amidgruppe oder durch eine der Gruppen



oder



substituiert ist, wobei R' eine Alkylengruppe und D eine quaternäre Ammoniumgruppe bedeuten,

A und B für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Polymethylengruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in die Hauptkette ein oder mehrere aromatische Ringe, ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder ein oder mehrere Sulfoxid-, Sulfon-, Disulfid-, Amin-, Alkylamin-, quaternäre Ammonium-, Hydroxy-, Ureido-, Amid- oder Estergruppen eingeschoben sein können, oder

A und B, zusammen mit den beiden Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Piperazining bilden,

X^\ominus ein von einer Mineralsäure oder organischen Säure abgeleitetes Anion bedeutet,

37 12 005

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden ist.

16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Proteine chemisch modifizierte Polypeptide sind und am Ende der Kette oder darauf aufgepfropft Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen enthalten.

17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteine ausgewählt sind unter:

– Collagenhydrolysaten, die Triethylammoniumgruppen aufweisen, wie die von der Firma MAYBROOK unter der Bezeichnung "QUAT-PRO-E" vertrieben und im CTFA-Dictionary als "Triethonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" bezeichneten Produkte;

– Collagenhydrolysaten, die Trimethylammoniumchlorid- oder Trimethylstearylammmoniumchloridgruppen aufweisen, vertrieben von der Firma MAYBROOK unter der Bezeichnung "QUAT-PRO S" und im CTFA-Dictionary als "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" bezeichnet;

– Hydrolysaten von Tierproteinen, die Trimethylbenzylammoniumgruppen aufweisen, wie die unter der Bezeichnung "CROTEIN BTA" von der Firma CRODA vertrieben und im CFTA-Dictionary als "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein" bezeichneten Produkte;

– Proteinhydrolysaten, die auf einer Polypeptidkette quaternäre Ammoniumgruppen mit wenigstens einem Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen, wie:

– CROQUAT L, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2500 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₂-Alkylgruppe umfaßt;

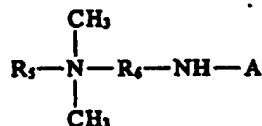
– CROQUAT M, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2500 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₀–C₁₂-Alkylgruppe umfaßt;

– CROQUAT S, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2700 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₂-Alkylgruppe umfaßt;

– CROTEIN Q, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht in der Größenordnung von 12 000 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe mindestens eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen umfaßt;

wobei die Produkte CROQUAT L, CROQUAT M, CROQUAT S und CROTEIN Q von der Firma CRODA vertrieben werden;

– Proteinen der allgemeinen Formel:



worin

A einen Proteinrest bedeutet, der von Collagenproteinhydrolysaten abgeleitet ist,

R₃ eine lipophile Gruppe mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R₄ eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet;

wobei diese Proteine ein Molekulargewicht zwischen 1500 und 10 000, vorzugsweise zwischen 2000 und 5000 besitzen, wie die von der Firma INOLEX unter der Bezeichnung "LEXEIN QX 3000" vertrieben und im CTFA-Dictionary als "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate" bezeichneten Produkte;

– Hydrolysaten von Tierproteinen, die Dimethylaminogruppen aufweisen, vertrieben von der Firma INOLEX unter der Bezeichnung "LEXEIN CP 125" und im CTFA-Dictionary als "Oleamidopropyl dimethylamine hydrolyzed animal protein" bezeichnet.

18. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamide ausgewählt sind unter:

(i) gegebenenfalls vernetzten oder alkylierten Polyaminoamiden, die in Wasser löslich und durch Kondensation einer sauren Verbindung mit einem Polyamin erhältlich sind,

(ii) Polyaminoamiden, die durch Kondensation von Polyalkylenpolyaminen mit Polycarbonsäuren erhältlich und durch bifunktionelle Mittel alkyliert sind,

(iii) Polyaminoamiden, die durch Umsetzung eines Polyalkylenpolyamins mit zwei primären Amingruppen und wenigstens einer sekundären Amingruppe mit einer Dicarbonsäure erhältlich sind, wobei das Molverhältnis von Polyalkylenpolyamin und Dicarbonsäure zwischen 0,8/1 und 1,4/1 liegt, und wobei das erhaltene Polyaminoamid anschließend mit Epichlorhydrin zur Reaktion gebracht wird, wobei das Molverhältnis von Epichlorhydrin zu den sekundären Aminogruppen des Polyaminoamids zwischen 0,5/1 und 1,8/1 liegt.

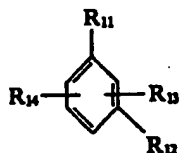
19. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Cyclopolymere ausgewählt sind unter Polymeren aus Einheiten der allgemeinen Formel (VII) und Polymeren aus Einheiten der allgemeinen Formel (VIII):

37 12 005

Aminophenol, p-Aminodiphenylamin, o-Phenylendiaminen und den substituierten Derivaten davon; wobei die Oxidationsbasen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden sind.

25. Mittel nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel auch ein oder mehrere Kuppler umfaßt, ausgewählt unter:

— Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin

R₁₁ und R₁₂ die gleich oder verschieden sind, eine Hydroxygruppe oder —NHR bedeutet, wobei R ein Wasserstoffatom, eine Acyl-, Ureido-, Carbalkoxy-, Carbamylalkyl-, Alkyl-, Dialkylcarbamylalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Mesylaminoalkylgruppe sein kann; oder

R₁₁ und R₁₂ auch ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxy- oder Alkylgruppe bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R₁₁ und R₁₂ eine OH-Gruppe darstellt;

R₁₃ und R₁₄ ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Amino-, Alkylamino-, Acylamino- oder Ureidogruppe, oder die Gruppe OZ bedeuten, wobei Z eine Hydroxyalkyl-, Polyhydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acylaminoalkyl-, Ureidoalkyl- oder Carbalkoxyalkylgruppe bedeutet;

— α-Naphtol;

— heterocyclischen Verbindungen, die abgeleitet sind von Benzomorpholin, Pyridin, Pyrazolonen und Diketobindungen;

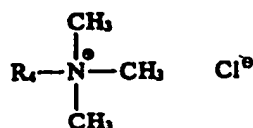
wobei die Kuppler in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden sind.

26. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Siliconpolymere in Form einer Emulsion zur Anwendung kommen, die das Siliconpolymer sowie nicht-ionische und kationische grenzflächenaktive Mittel enthält, und die ausgewählt ist unter:

— der von der Firma DOW CORNING vertriebenen Emulsion "DOW CORNING 929", die umfaßt:

a) "Amodimethicon" wie oben definiert;

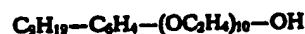
b) Trimethyl(talg)alkylammoniumchlorid der allgemeinen Formel:



worin

R₄ eine Mischung von Alkenylresten und/oder Alkylresten mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, abgeleitet von Talgfettsäuren, bedeutet, und

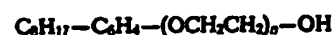
c) polyoxyethyleniertes Nonylphenol der Formel:



— der von der Firma DOW CORNING unter der Bezeichnung "DOW CORNING Q2 7224" vertriebenen Emulsion, die umfaßt:

a) Trimethylsilylamodimethicon wie oben definiert,

b) polyoxyethyleniertes Octylphenol der Formel:



wobei n = 40;

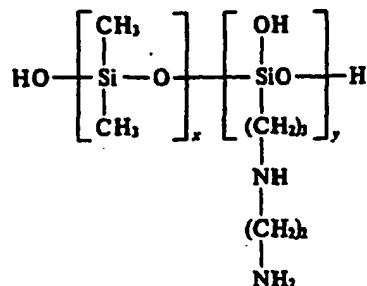
c) polyoxyethylenierter Laurylalkohol der Formel:



wobei n = 6;

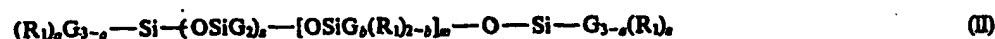
d) Glykol.

37 12 005



worin x und y ganze Zahlen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht sind, wobei das mittlere Molekulargewicht ungefähr zwischen 5000 und 10 000 liegt. Diese Polymere werden als "Amodimethicon" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare kationische Siliconpolymere weisen folgende Formel auf:



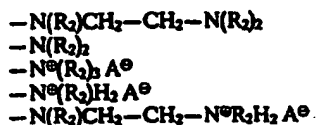
worin G ausgewählt ist unter einem Wasserstoffatom, Phenyl, OH , $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl und vorzugsweise Methyl;

a für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und vorzugsweise gleich 0 ist;

b für 0 oder 1 steht und vorzugsweise gleich 1 ist;

die Summe $n + m$ eine Zahl von 1 bis 2000, vorzugsweise von 50 bis 150 bedeutet, wobei n für eine Zahl von 0 bis 1999, vorzugsweise von 49 bis 149 steht, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 2000, vorzugsweise von 1 bis 10 steht;

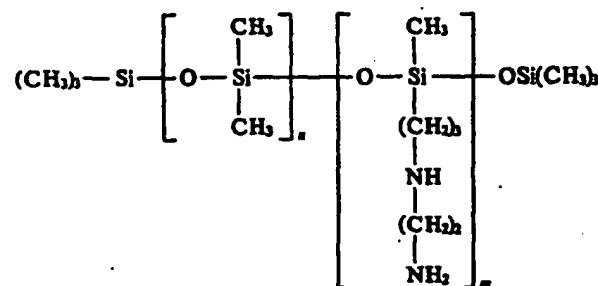
R_1 einen monovalenten Rest der Formel $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ bedeutet, in der q eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet und L ausgewählt ist unter folgenden Gruppen:



in denen R_2 ausgewählt ist unter einem Wasserstoffatom, Phenyl, Benzyl, einem gesättigten Kohlenwasserstoff- und vorzugsweise einem Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und A^\ominus eine Halogenidion bedeutet;

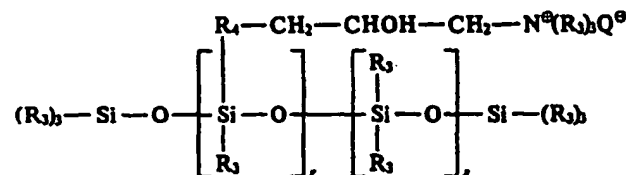
Diese Verbindungen sind detailliert in der europäischen Patentanmeldung EP 95 238 beschrieben.

Ein besonders bevorzugtes Polymer gemäß dieser Formel ist das als "Trimethylsilylamodimethicon" bezeichnete Polymer der Formel:



wobei m und n die für die Formel II angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weitere erfindungsgemäß eingesetzte kationische Siliconpolymere sind Polymere der allgemeinen Formel (III):



worin

R_3 einen monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere einen Alkyl- oder Alkenylrest, wie die Methylgruppe, bedeutet;

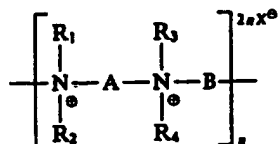
37 12 005

(A) R₃ und R₄ eine Methylgruppe bedeuten, wobei(i) R₇ und R₈ einen linearen aliphatischen Rest, vorzugsweise einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder einen aliphatischen von Talgfettsäuren abgeleiteten Rest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten,ii) R₇ einen linearen aliphatischen Rest und vorzugsweise einen Alkylrest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, und R₈ eine Methyl- oder Benzylgruppe bedeutet,iii) R₇ einen Alkylamidopropylrest (mit einem C₁₄—C₂₂-Alkylrest), und R₈ einen Alkylacetatgruppe (mit einem C₁₂—C₁₈-Alkylrest) bedeuten,iv) R₇ einen γ -gluconamidopropylrest oder einen aliphatischen von Talgfettsäuren abgeleiteten Rest oder einen C₁₈—C₁₈-Alkylrest bedeutet, und R₈ für eine Hydroxyethylgruppe steht,X[⊖] ein Anion, wie das Halogenidion oder das Methosulfation bedeutet,(B) R₅ eine Alkylamidoethyl- und/oder Alkenylamidoethylgruppe mit einem von Talgfettsäuren abgeleiteten Alkyl- oder Alkenylrest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R₆ und R₇ zusammen mit dem Stickstoffatom einen 2-Alkyl-(abgeleitet von Talgfettsäuren)-4,5-dihydroimidazolrest bilden,R₈ eine Methylgruppe bedeutet, undX[⊖] für ein Methosulfation steht,(C) R₃, R₄ und R₇ mit dem Stickstoffatom einen sechsgliedrigen aromatischen Heterozyklus bilden und R₈ einen C₁₄—C₁₈-Alkylrest bedeutet, undX[⊖] ein Halogenidanion bedeutet.

Zu den bevorzugten kationischen grenzflächenaktiven Mitteln zählen Dimethyldilaurylammoniumchlorid, vertrieben unter der Bezeichnung "NORAMIUM M2 CD"; Dimethyldialkyl-(hydrierter Talg)-Ammoniumchlorid, vertrieben unter der Bezeichnung "ARQUAT 2HT 75"; Dimethyldialkyl(C₁₈)-ammoniumchlorid, vertrieben von der Firma HOECHST unter der Bezeichnung "GENAMINE DSAC"; Trimethylalkyl(C₂₀—C₂₂)-Ammoniumchlorid, vertrieben von der Firma HOECHST unter der Bezeichnung "GENAMINE KDM-F"; Cetylpyridiniumchlorid; Dimethyldialkyl(C₁₂—C₁₄)-ammoniumchlorid; Dimethyl- γ -gluconamidopropyl-hydroxyethylammoniumchlorid, vertrieben von der Firma VAN DYK unter der Bezeichnung "CERAPHYL 60"; Dimethyldicetylammoniumchlorid, vertrieben unter der Bezeichnung "NORANIUM M2 SH"; Dimethyl-hydroxyethyl-(talg)alkylammoniumchlorid; Dimethyl-hydroxyethyl-cetylammoniumchlorid; Dimethyl-stearyl-benzylammoniumchlorid, vertrieben von der Firma ONYX unter der Bezeichnung "AMMONYX 4002", oder von der Firma STEFAN unter der Bezeichnung "CATIGENE CS 40".

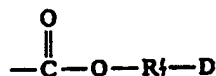
Die erfindungsgemäß eingesetzten kationischen Polymere sind ausgewählt unter:

(A) quaternären Polyammoniumpolymeren aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (V):

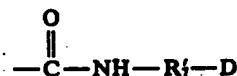


(V)

worin

R₁, R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sind, einen aliphatischen, alicyclischen oder arylaliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen niedrig-hydroxyaliphatischen Rest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oderR₁ und R₂ und R₃ und R₄, zusammen oder getrennt, mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, Heterozyklen bilden, welche gegebenenfalls ein zweites, von Stickstoff verschiedenes Heteroatom enthalten, oderR₁, R₂, R₃ und R₄ eine lineare oder verzweigte C₂—C₆-Alkylgruppe bedeuten, die durch eine Nitril-, Ester-, Acyl- oder Amidgruppe oder durch eine der Gruppen

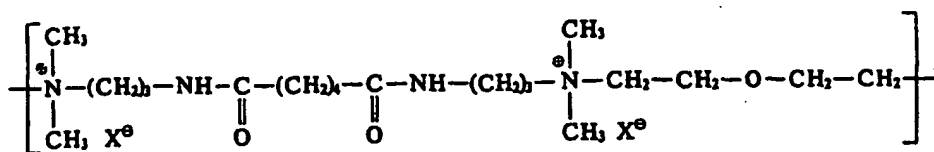
oder



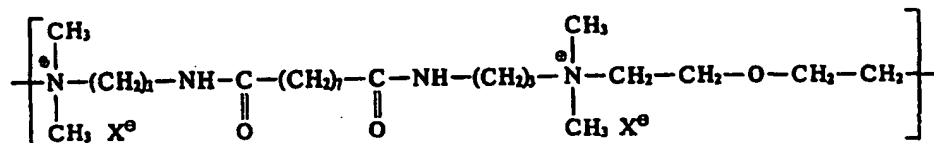
substituiert ist, wobei R' eine Alkylengruppe und D eine quaternäre Ammoniumgruppe bedeuten,

A und B für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Polymethylengruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, wobei in die Hauptkette ein oder mehrere aromatische Ringe, ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder ein oder mehrere Sulfoxid-, Sulfon-, Disulfid-, Amin-, Alkylamin-, quaternäre Ammonium-, Hydroxy-, Ureido-, Amid- oder Estergruppen eingeschoben sein können, oder A und R₁ und R₃ zusammen mit den beiden Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Piperazinring

37 12 005



in der X für Halogen steht, und die von der Firma MIRANOL unter der Bezeichnung "MIRAPOL AD1" vertrieben wird; oder



in der X für Halogen steht und die von der Firma MIRANOL unter der Bezeichnung "MIRAPOL AZ1" vertrieben wird.

(C) Poly(methacryl-amidopropyl-trimethylammoniumchlorid), vertrieben von der Firma TEXACO CHEMICALS unter der Bezeichnung "POLYMAPTAC".

(D) Vinylpyrrolidon-dialkylaminoalkylacrylat- oder -methacrylatkopolymere (die gegebenenfalls quaternisiert sind), wie die von der Firma GAF CORPORATION unter der Bezeichnung "GAFQUAT" vertriebenen Produkte, beispielsweise das "Kopolymer 845", oder "GAFQUAT 734 oder 755", die in den FR-Paten 20 77 143 und 23 93 573 genau beschrieben sind.

(E) Kationische Proteine, die chemisch modifizierte Polypeptide sind und am Ende der Kette oder darauf aufgepfropft Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. Solche Proteine sind beispielsweise:

- Collagenhydrolysate, die Triethylammoniumgruppen aufweisen, wie die von der Firma MAYBROOK unter der Bezeichnung "QUAT-PRO E" vertriebenen und im CTFA-Dictionary als "Triethonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" bezeichneten Produkte. (CTFA steht für "The Cosmetic Toiletry and Fragrance Association Inc., 1110 Vermont Avenue N.W., Washington, D.C., 200 05, USA, Herausgeber des "Cosmetic Ingredient Dictionary", 3. Auflage);

- Collagenhydrolysate, die Trimethylammoniumchlorid- oder Trimethylstearylammmoniumchloridgruppen aufweisen, vertrieben von der Firma MAYBROOK unter der Bezeichnung "QUAT-PRO S" und im CTFA-Dictionary als "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" bezeichnet;

- Hydrolysate von Tierproteinen, die Trimethylbenzylammoniumgruppen aufweisen, wie die unter der Bezeichnung "CROTEIN BTA" von der Firma CRODA vertriebenen und im CTFA-Dictionary als "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein" bezeichneten Produkte;

- Proteinhydrolysate, die auf einer Polypeptidkette quaternäre Ammoniumgruppen mit wenigstens einem Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Zu den Proteinhydrolysaten gehören beispielsweise:

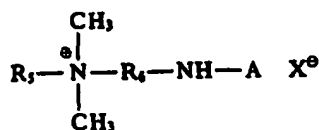
- CROQUAT L, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2500 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₇-Alkylgruppe umfaßt;

- CROQUAT M, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2500 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₀-C₁₈-Alkylgruppe umfaßt;

- CROQUAT S, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht von ungefähr 2700 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe eine C₁₈-Alkylgruppe umfaßt;

- CROTEIN Q, dessen Polypeptidkette ein mittleres Molekulargewicht in der Größenordnung von 12 000 besitzt und dessen quaternäre Ammoniumgruppe mindestens eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen umfaßt;

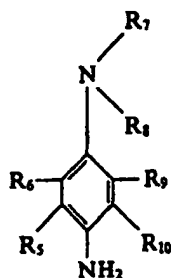
Diese Produkte werden von der Firma CRODA vertrieben.
Weitere quaternäre Proteine besitzen die allgemeine Formel:



worin A ein Proteinrest bedeutet, der von Collagenproteinhydrolysaten abgeleitet ist, R₃ eine lipophile Gruppe mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₄ eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und X[⊖] ein Anion ist. Diese Proteine haben ein Molekulargewicht zwischen 1500 und 10 000, vorzugsweise zwischen 2000 bis 5000. Das bevorzugte Produkt wird von der Firma INOLEX unter der Bezeichnung "LEXEIN QX 3000" vertrieben und im CTFA-Dictionary als "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate" bezeichnet.

Weiter kann man Hydrolysate von Tierproteinen nennen, die Dimethylaminogruppen aufweisen, vertrieben von der Firma INOLEX unter der Bezeichnung "LEXEIN CP 125" und im CTFA-Dictionary als "Oleamidopro-

37 12 005



worin

R_7 und R_8 , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte niedrig-Alkylgruppe, mono- oder polyhydroxylierte Alkylgruppe, eine Piperidinoalkyl-, Carbamylalkyl-, Dialkyl-carbamylalkyl-, Aminoalkyl-, Monoalkylaminoalkyl-, Dialkylaminoalkyl-, ω -Aminosulfonylalkyl-, Carboxyalkyl-, Alkylsulfonamidoalkyl-, Arylsulfonamidoalkyl-, Morpholinoalkyl-, Acylaminoalkyl-, Sulfoalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe, bedeuten, wobei in diesen Gruppen der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder R_7 und R_8 zusammen mit dem Stickstoffatom eine heterocyclische Gruppe mit 5 oder 6 Gliedern, beispielsweise eine Morpholin- oder Piperidingruppe, bilden;

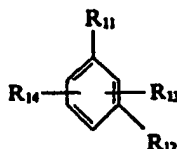
R_5 , R_6 , R_9 und R_{10} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine niedrig-Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe $-OZ$, wobei Z für eine Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Acylaminoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Ureidoalkyl-, Aminoalkyl-, oder eine Mono- oder Dialkylaminoalkylgruppe steht.

In obiger Definition kann Halogen Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor bedeuten.

Die p-Phenylendiamine können dem Färbemittel in Form einer freien Base oder in Form eines Salzes zugesetzt werden, wie beispielsweise als Hydrochlorid, Hydrobromid, Sulfat oder Tartrat.

Weitere Oxidationsbasen sind p-Aminophenol und dessen Homologe, bei denen der aromatische Kern durch Methylgruppen oder durch Chloratome substituiert ist, N-methyl-p-aminophenol, heterozyklische Pyridin- oder Benzomorpholinderivate, 5-Aminoindol, o-Aminophenol, p-Aminodiphenylamin, o-Phenylendiamine und substituierte Derivate davon. Die Oxidationsbasen werden in einer Menge von 0,01 bis 5% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können neben einer oder mehreren Oxidationsbase(n) auch Kuppler enthalten. Die für die erfindungsgemäßen Mittel eingesetzten Kuppler besitzen die allgemeine Formel:



worin

R_{11} und R_{12} , die gleich oder verschieden sind, eine Hydroxygruppe, $-NHR$ bedeuten, wobei R ein Wasserstoffatom, eine Acyl-, Ureido-, Carbalkoxy-, Carbamylalkyl-, Alkyl-, Dialkylcarbamylalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Mesylaminoalkylgruppe sein kann; oder

R_{11} und R_{12} auch ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxy- oder Alkylgruppe bedeuten können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R_{11} und R_{12} eine OH-Gruppe darstellt;

R_{13} und R_{14} ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Amino-, Alkylamino-, Acylamino- oder Ureidogruppe, oder die Gruppe OZ bedeuten, wobei Z eine Hydroxyalkyl-, Polyhydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acylaminoalkyl-, Ureidoalkyl- oder Carbalkoxyalkylgruppe bedeutet.

Weitere für die erfindungsgemäßen Mittel eingesetzte Kuppler sind beispielsweise α -Naphthol und heterocyclische Verbindungen, die abgeleitet sind von Benzomorpholin, Pyridin, Pyrazolonen und Diketonverbindungen. Die Kuppler sind in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-% vorhanden. Diesen Oxidationsfarbstoffen können Direktfarbstoffe zugesetzt werden, um der zu erzielenden Farbe Reflexe zu verleihen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Seifen sind vorzugsweise in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden.

Die oben beschriebenen kationischen Siliconpolymere sind in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% und bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden.

Die kationischen grenzflächenaktiven Mittel sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden.

Die kationischen Polymere sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden.

Die besonders bevorzugten kationischen Siliconpolymere können den erfindungsgemäßen Mitteln in Form von Emulsionen, die das Siliconpolymer sowie die nichtionischen und kationischen grenzflächenaktiven Mittel enthalten, zugesetzt werden.

Eine besonders bevorzugte und erfindungsgemäß eingesetzte Emulsion ist die von der Firma DOW CORNING unter der Bezeichnung "DOW CORNING 929" (DC 929) vertriebene kationische Emulsion, die umfaßt:

37 12 005

zum Entfärben oder Färben mit den Haaren ausreichend lange in Kontakt läßt, anschließend die Haare mit Wasser spült und trocknet.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung. Die Mengenangaben sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

5

- Ölsäure	10,4	
- Triethanolamin 98%ig	5,44	
- Mirapol A15	0,1	
- Ceraphyl 60	0,1	10
- Kationische Emulsion Q.2.7224	0,5	
- 35%ige Natriumbisulfidlösung	1,3	
- Penta-Natriumsalz der Diethylentriaminopentaessigsäure	2,4	
- Oxidationsfarbstoffe:		
p-Phenylendiamin	0,027	15
Resorcin	0,033	
m-Aminophenol	0,030	
- Hydrochinon	0,15	
- Ammoniak 20%ig	10	
- Wasser auf	100	20

Vor der Anwendung verdünnt man 100 g dieses Mittels mit 100 g Wasserstoffperoxid (6 Gew.-%) und trägt es während 30 Minuten auf blonde Haare auf. Die Haare werden gespült und gewaschen. Sie erhalten eine sehr helle, glänzende aschblonde Nuance.

25

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben. 100 g des Mittels verdünnt man mit 100 g Wasserstoffperoxid (6 Gew.-%) und trägt es während 30 Minuten auf blonde Haare auf.

30

- Ölsäure	1,3	
- Triethanolamin 98%ig	0,68	
- Mirapol AZI	0,1	
- Ceraphyl 60	0,1	
- Abil 9950	0,1	35
- 35%ige Natriumbisulfidlösung	1,3	
- Penta-Natriumsalz der Diethylentriaminopentaessigsäure	2,4	
- Oxidationsfarbstoffe:		
p-Phenylendiamin	0,03	40
m-Aminophenol	0,03	
- Hydrochinon	0,15	
- Ammoniak 20%ig	10	
- Wasser auf	100	

Blonde Haare erhalten eine sehr helle blonde Nuance.

45

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben. 100 g des Mittels mischt man mit 100 g Wasserstoffperoxid (6 Gew.-%) und trägt es während 30 Minuten auf die Haare auf.

50

Ölsäure	6,94	
Triethanolamin 98%ig	3,63	
LEXEIN CP 125	0,1	
Alkyl-dimethyl-hydroxyethylammoniumchlorid	0,1	55
Kationische Emulsion Q.2.7224	0,5	
35%ige Natriumbisulfidlösung	1,3	
Penta-Natriumsalz der Diethylentriaminopentaessigsäure	2,4	
Oxidationsfarbstoffe:		
p-Phenylendiamin	0,03	60
Resorcin	0,03	
m-Aminophenol	0,03	
Hydrochinon	0,15	
Ammoniak 20%ig	10	
Wasser auf	100	65

Die Haare erhalten eine sehr helle blonde Nuance.

37 12 005

Beispiele	9	10	11	12
Ölsäure	1,6	1,6	1,58	1,58
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,5	0,5	-	-
N-Methylaminoethanol	-	-	0,42	0,42
MIRAPOL AZI	0,1	-	-	-
GAFQUAT 734	-	0,1	0,1	0,1
CERAPHYL 60	-	-	0,1	-
Alkyldimethyl-hydroxyethylammoniumchlorid	0,1	0,1	-	-
GENAMINE KDMF	-	-	-	0,1
UCAR SILICONE ALE 56	-	-	0,5	-
kationische Emulsion DC 929	2	2	-	-
ABIL 9905	-	-	-	2
35 %ige Natriumbisulfatlösung	1,3	1,3	1,3	1,3
Penta-Natriumsalz der Diethylentriaminopentaessigsäure	2,4	2,4	2,4	2,4
Oxidationsfarbstoffe:				
p-Phenylendiamin	0,1	0,1	0,1	0,1
p-Aminophenol	0,04	0,04	0,04	0,04
Resorcin	0,05	0,05	0,05	0,05
m-Aminophenol	0,05	0,05	0,05	0,05
2,4-Diaminophenoxyethanol	0,01	0,01	0,01	0,01
Hydrochinon	0,15	0,15	0,15	0,15
Ammoniak 20 %ig	10	10	10	10
destilliertes Wasser auf	100	100	100	100
Erhaltene Farbnuancen:				
Beispiel 9: helles aschblond				
Beispiel 10: aschblond				
Beispiel 11: helles, glänzendes aschblond				
Beispiel 12: helles aschblond				

Beispiele 13 bis 15

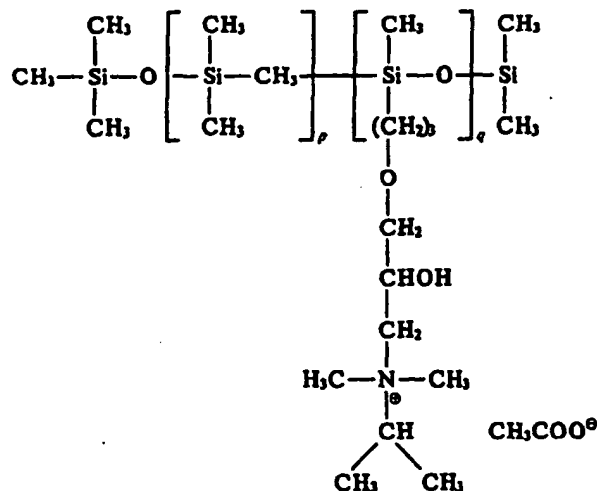
Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben. 100 g des Mittels verdünnt man mit 100 g Wasserstoffperoxid (6 Gew.-%) und trägt es während 30 Minuten auf blonde Haare auf.

Beispiele	13	14	15
Laurinsäure	10,1	10,1	11,04
Triethanolamin 98 %ig	8,51	8,51	-
2-Amino-2-methyl-1-propanol	-	-	4,94
MERQUAT 100	2	-	-
IONENE G1	-	0,1	0,1
Alkyldimethyl-hydroxy-ethylammoniumchlorid	3	3	0,1
Ethanol	11	11	-
Propylenglykol	2	2	-
ABIL 9905	2,1	2,1	0,5
35 %ige Natriumbisulfatlösung	1,3	-	1,3
Penta-Natriumsalz der Diethylentriaminopentaessigsäure	2,4	2,4	2,4
Oxidationsfarbstoffe:			
p-Phenylendiamin	0,56	-	1,7
p-Aminophenol	0,3	-	-
Resorcin	0,31	-	0,6
m-Aminophenol	0,13	-	0,15
o-Aminophenol	0,18	-	0,35
2-Methyl-Resorcin	0,06	-	-
2,4-Diaminophenoxyethanol	-	-	0,6
1-Methyl-2-hydroxy-4-N-β-hydroxyethylaminobenzol	0,03	-	-
Hydrochinon	0,15	-	0,15
Ammoniak 20 %ig	10	10,6	10
Destilliertes Wasser auf	100	100	100
Erhaltene Farbnuancen:			
Beispiel 13: goldkastanienbraun			
Beispiel 14: aufgehellt			
Beispiel 15: schwarz			

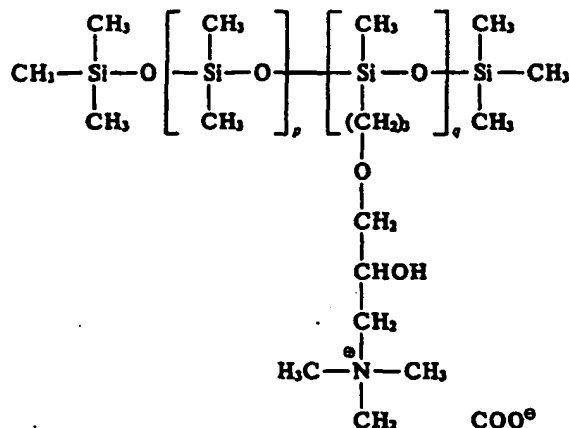
37 12 005

Kurz vor der Anwendung verdünnt man 100 g dieses Mittels mit 100 g Wasserstoffperoxid (6 Gew.-%) und trägt es während 30 Minuten auf zu 90% weiße Haare in einer für eine gute Befeuchtung der Haare ausreichenden Menge auf, anschließend spült und wäscht man die Haare. Sie erhalten eine gelbkastanienbraune Farbnuance.

Die oben erwähnten Handelsprodukte haben folgende Zusammensetzung:
ABIL 9905 Kationisches Polymer der allgemeinen Formel:



ABIL 9950 Amphoterer Siliconpolymer der allgemeinen Formel:



AMMONYX 4402 Dimethylstearyl-benzylammoniumchlorid

ARQUAT 2HT 75 Dimethyldialkyl-(hydrierter Talg)-ammoniumchlorid

CATIGENE CS 40 (Firma STEPAN) Dimethylstearyl-benzylammoniumchlorid

CARTARETINE F8 (Firma SANDOZ) Adipinsäure-/Dimethylaminohydroxypropyl-/Diethylentriaminpolymer

CERAPHYL 60 (Firma VAN DIK) Dimethyl-γ-gluconamidopropyl-hydroxyethylammoniumchlorid (kationisches grenzflächenaktives Mittel)

KATIONISCHE EMULSION DC 929 (vertrieben von der Firma DOW CORNING)

Zusammensetzung aus:

(i) Amodimethicon;

(ii) Tallowtrimoniumchlorid der Formel:

